BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES GALIZISCHEN ERDÖLES.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

MAX BÖHM

AUS WIEN.

WIEN 1884.

VERLAG DES VERFASSERS.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES GALIZISCHEN ERDÖLES.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT

FREIBURG i. B.

VORGELEGT VON

MAX BÖHM

AUS WIEN

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

WIEN 1884.

VERLAG DES VERFASSERS.

SEINEN THEUREN ELTERN

UND

SEINEM BRUDER HEINRICH

IN STETER DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0084

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professors Dr. C. Engler durchgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die mir im Verlaufe dieser Arbeit ertheilten Rathschläge, sowie für das mir während meiner Studienzeit so vielfach bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Uebersicht.

Einleitung.

A. Rohpetroleum I.
   I. Eigenschaften und fractionirte Destillation desselben.
   II. Untersuchung der nach dem Uebertreiben der Oele zurückbleibenden Rückstände.
   III. Entfärbung des Rohpetroleums in Knochenkohlefiltern.
   IV. Destillation des gebleichten Oeles im Vacuum.
   V. Untersuchung des Destillationsrückstandes (Vaselin) des entfärbten Oeles.
   VI. Destillation des Vaselins.

B. Rohpetroleum II.
   I. Eigenschaften und fractionirte Destillation.
   II. Entfärbung des Rohöles.
   III. Untersuchung des Destillationsrückstandes des entfärbten Oeles (Vaselin).
   IV. Destillation des Vaselins.
   V. Scheidung des Vaselins in einen festen und einen flüssigen Theil durch fractionirte Fällung.
   VI. Destillation des „festen Vaselins“ und des „flüssigen Vaselins“.
   VII. Zusammensetzung des Paraffins und Bildung desselben aus dem „festen Vaselin“.
   VIII. Ueber die in dem gebleichten Petroleum resp. dem daraus dargestellten Vaselin und Paraffin enthaltenen Kohlenwasserstoffe.

C. Zusammenstellung der bei der Untersuchung der Petroleumsorten I und II erhaltenen Resultate.

Einleitung.

Die bis jetzt über Erdöle der verschiedensten Herkunft ausgeführten Arbeiten beschränkten sich fast ausschliesslich auf die Isolirung und Untersuchung der in den niedriger siedenden Antheilen vorhandenen Kohlenwasserstoffe. Soweit solche aus den höchst siedenden Antheilen erhalten wurden, waren sie jedenfalls im Petroleum nicht vorgebildet, sondern waren, wie aus den betreffenden Arbeiten hervorgeht, Zersetzungsproducte der Rückstände in den bis zur Rothgluth erhitzten Retorten.

Dahin gehört das von Hemiliani[1]) aus amerikanischen Petroleumrückständen isolirte, von ihm so genannte Petrocen, welches später von L. Prunier[2]) als ein Gemisch von Anthracen, Chrysen, Pyren, Phenanthren, Reten, Fluoranthen, Acenaphtylen u. s. w., kurz der meisten bekannten höchst siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe erkannt wurde, wie sie auch im Steinkohlentheer vorhanden sind. In dieselbe Kategorie gehört das von L. Graebe und Walter[3]) aus californischen Rückständen isolirte Picen.

Die Aufgabe, aus den höchst siedenden Antheilen des Petroleums einzelne in demselben vorgebildete Kohlenwasserstoffe zu isoliren, wird nicht allein durch die mit den Siedetemperaturen rapid steigende Anzahl der Isomeren erschwert, sie wird geradezu unausführbar, wenn man über Temperaturen von 250° C. selbst im Vacuum hinausgeht,

[1]) Gazetta chim. italiana 1876, p. 528, und Jahresbericht f. Chemie 1876, p. 427.

[2]) Annales de chimie et de phys. Ser. V, Bd. 17, p. 5, und Jahresb. f. Chem. 1879, p. 317.

[3]) Jahresb. f. Chem. 1881, p. 373.

da dann, wie sich im Folgenden zeigen wird, bereits Zersetzungen eintreten.

Das Interesse, welches die Technik seit etwa einem Jahrzehnt in steigendem Masse der Verwerthung der „Petroleumrückstände“ zuwendet, liess eine Untersuchung der allgemeinen Eigenschaften solcher Rückstände umsomehr geboten erscheinen, als dieselben je nach ihrer Verarbeitungsweise die verschiedensten Producte zu liefern vermögen.

In den ersten Entwicklungsstadien der Petroleumraffination als lästiger Abfall betrachtet, höchstens geeignet, als Feuerungsmaterial zu dienen, werden diese Rückstände später an den überhitzten Wandungen der Destillirkessel theils in leichtere Oele (Brennöle) gespalten, theils bis zur Kokesbildung destillirt und auf Schmieröle und Paraffin verarbeitet.[1])

Geht man in der Anwendung der Ueberhitzung auf die Verarbeitung der Petroleumrückstände einen Schritt weiter, indem man diese Operation nicht in der Destillirblase, sondern in besonderen Apparaten vornimmt, in welchen die Dämpfe nach ihrer Bildung und vor ihrer Wiederverdichtung einer Ueberhitzung unterliegen, so erhält man bedeutende Quantitäten aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie das übereinstimmend die fast gleichzeitig ausgeführten Untersuchungen von Letny[2]), Lissenko[3]), Liebermann und Burg[4]), Wichelhaus und Salzmann[5]) und Atterberg[6]) zeigen. Die fabriksmässige Verarbeitung der Rückstände nach vorgenannter Methode ist in Baku in grossartigstem Massstabe in Angriff genommen.[7])

[1]) Höfer, Petroleum-Industrie Nordamerikas, Wien 1877.
[2]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. 1877, p. 412.
[3]) Ibid. 1878, p. 342.
[4]) Ibid. 1878, p. 723.
[5]) Ibid. 1878, p. 802 und 1431.
[6]) Ibid. 1878, p. 1222.
[7]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 246, pag. 429.

In ganz anderer Richtung bewegt sich die zuerst Mitte der Siebzigerjahre in Amerika durchgeführte Verarbeitung der Rückstände ohne Destillation. Dieselben werden mit Schwefelsäure und Knochenkohle behandelt und liefern je nach Quantität der verwendeten Reinigungsmittel und der Consistenz der Rückstände schwerste Maschinenöle, talgartige Maschinenfette und Vaseline.[1])

Auch die über galizisches Petroleum ausgeführten Arbeiten beschäftigen sich fast ausschliesslich mit den höchstens bis 300° C. siedenden Antheilen desselben. So stellten Pebal und Freund[2]) die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe in den 55—185° C. siedenden Antheilen fest. J. Bock[3]) fand in der 150—170° C. siedenden Portion Cumol. Br. Lachowicz[4]) isolirte von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe: Isopentan, norm. Pentan, zwei Hexane, Heptan, Nonan, Decan; von aromatischen Kohlenwasserstoffen: Benzol, Isoxylol und Mesitylen. Er gab ferner als höchst wahrscheinlich die Anwesenheit von Wasserstoff-Additionsproducten der aromatischen Reihe an, wie sie zuerst von Beilstein und Kurbatow[5]), sowie von Schützenberger und Jonin[6]) im kaukasischen Petroleum nachgewiesen wurden. Bemerkenswerth ist, dass Lachowicz weder in den niedrigeren, noch in den von 200—300° siedenden Portionen des galizischen Petroleums Aethylene oder Acetylene nachzuweisen vermochte.

Von mehr technischem Interesse sind die Arbeiten von St. Claire-Deville[7]), welcher specifisches Gewicht,

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 1875, p. 1369, und Jahresb. f. Chem. 1880, p. 1367.

[2]) Annal. Chem. u. Pharm. CXV, p. 188.

[3]) In.-Dissert. Freiburg 1880.

[4]) Annal. Chem. u. Pharm. Bd. 220, p. 188.

[5]) Ber. d. D. chem. Ges. 1880, p. 1818.

[6]) Ibid. 1880, p. 2428.

[7]) Compt. rend. LXVIII, p. 349, 485, 686, und LXIX, p. 933 — s. a. Jahresber. d. Chemie f. 1869, p. 1126.

Zusammensetzung und Heizkraft je eines ost- und eines westgalizischen Petroleums bestimmte, und von A. Navratil[1]), welcher 18 galizische Erdölsorten verschiedener Fundorte einer fractionirten Destillation unterwarf, Menge und specifisches Gewicht der Fractionen von 50° zu 50°, sowie den Entflammungspunkt der von 150—300° vereinigten Fractionen bestimmte.

Da die angeführten Arbeiten, wie bereits oben erwähnt, sich ausschliesslich mit den niedriger siedenden Antheilen befassten, schien es mir bei einer Untersuchung des galizischen Petroleums vor Allem wünschenswerth, Aufschluss über die in demselben enthaltenen höher siedenden Bestandtheile zu erlangen, umsomehr, da man über die Natur dieser Theile auch bei andern Erdölsorten so gut wie gar keine Kenntnisse besitzt.

Im Folgenden wurden hauptsächlich diejenigen höchst siedenden Theile des galizischen Petroleums einer eingehenden Untersuchung unterzogen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr flüssig, sondern von salbenartiger Consistenz sind. Diese Theile werden in der Technik als „Petroleumrückstände“ bezeichnet. Sie sind von braunschwarzer Farbe und können durch Behandlung mit Schwefelsäure und Knochenkohle oder mit letzterer allein durch alle Nuancen von grünlichbraun, gelbbrau, dunkelgelb und hellgelb bis weiss erhalten werden.

Die dunkleren Sorten finden als Maschinenfette in der Technik, die helleren als Vaseline in der kosmetischen und pharmaceutischen Praxis eine ausgedehnte Anwendung.

Bei der Untersuchung des aus galizischem Petroleum nach weiter unten beschriebenen Methoden herstellbaren weissen Vaselins konnten unter Anderem folgende sowohl wissenschaftlich als technisch interessante Beobachtungen gemacht werden: Paraffine im technischen Sinne, d. h. feste krystallinische Kohlenwasserstoffe, sind als solche in den festen Theilen des galizischen Petroleums nicht vor-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 246, p. 328.

gebildet, sondern werden erst aus dem amorphen und salbenartigen Vaselin, welches keine Spur von Krystallisation aufweist, in Folge der Destillation gebildet. Der Schmelzpunkt des Vaselins kann durch Abdestilliren der niedriger siedenden Theile nicht über eine gewisse Höhe (circa 32° C.) gesteigert werden, trotzdem sowohl im Vaselin selbst als auch in dessen Destillaten bedeutend höher schmelzende Kohlenwasserstoffe, und zwar in erheblicher Menge vorhanden sind, welche hoch schmelzenden Kohlenwasserstoffe nicht durch fractionirte Destillation, wohl aber durch eine eigenthümliche, weiter unten beschriebene Methode aus dem Vaselin, resp. dessen Destillaten, durch fractionirte Fällung abgeschieden werden können.

Die Unmöglichkeit der Trennung durch fractionirte Destillation hat ihre Ursache theils in den bei höheren Temperaturen auftretenden Zersetzungen, besonders aber darin, dass, wie durch Anwendung derselben Fällungsmethode nachgewiesen werden kann, das Vaselin ein Gemisch von festen und mit diesen gleich hoch siedenden und gleich zusammengesetzten flüssigen Kohlenwasserstoffen ist.

Die im Folgenden vorliegenden Versuche wurden mit zwei ziemlich verschiedenen Erdölsorten I und II durchgeführt und zwar bei I aus Mangel an Material nicht so weit wie bei II. Beide Rohölsorten wurden dem hiesigen chemisch-technischen Laboratorium von Herrn Dr. von Fedorowicz in Ropa (Westgalizien) in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich demselben hiermit meinen Dank ausspreche.

A. Rohpetroleum I.

I. Eigenschaften und fractionirte Destillation.

Das Rohpetroleum ist dichroitisch im auffallenden Licht dunkelgrün, im durchfallenden in 1 Centimeter dicken Schichten braunroth; das specifische Gewicht desselben ist 0·812 bei 15° C. Zur weiteren Charakterisirung wurde dasselbe einer fractionirten Destillation nach zwei verschiedenen Methoden unterworfen.

a) Aus einer circa 600 Kubikcentimeter fassenden, mit einem 1—2 Millimeter starken Lehmbeschlage versehenen Glasretorte wurde wie im Fabriksbetriebe ohne Unterbrechung bis 340° C. destillirt, während zugleich die Vorlagen bei den entsprechenden Temperaturen rasch gewechselt wurden. Zur Erlangung guter Durchschnittszahlen wurden zehnmal je 400 Gramm Rohpetroleum verarbeitet und Volum, Gewicht und specifisches Gewicht der einzelnen Fractionen bestimmt.

b) Ein circa 300 Kubikcentimeter fassender Fractionskolben wurde mit 200 Kubikcentimeter Oel beschickt, jeweils bei den entsprechenden Temperaturen die Destillation unterbrochen, um etwa 20° C. abkühlen gelassen und so oft bis zur gleichen Temperatur erhitzt, als noch mehr als 4—5 Tropfen übergingen, dann erst wurde zum Uebertreiben der nächsten Fraction geschritten. Die bei wiederholtem Erhitzen auf dieselbe Temperatur übergehenden Partien wurden dabei immer weniger.

Die ersten Gasblasen zeigten sich bei 30° C., in lebhaftes Sieden gerieth die Flüssigkeit bei 45—50° C.

°C.	a			b
	sp. Gew. bei 15° C.	Gewicht-Procente	Volum-Procente	Volum-Procente
—90	0,690	5,34	6,33	3,2
90—120	0,720	10,35	11,76	12,8
120—150	0,750	11,03	12,02	12,8
150—170	0,767	6,26	6,59	6,4
170—190	0,782	4,84	5,05	4,8
190—210	0,795	4,64	4,78	5,6
210—230	0,810	4,69	4,74	4,4
230—250	0,825	4,60	4,56	5,2
250—270	0,836	5,02	4,92	5,2
270—290	0,846	5,45	5,25	4,4
290—340	0,860	6,50	5,33	4,4
Rückstde.	0,923	31,12	27,71	30,4
Summe		99,84	99,04	99,60

Die nach den Methoden *a* und *b* erhaltenen Volumprocente können natürlich nicht unmittelbar mit einander verglichen werden, wohl aber zeigen sie, dass bei der ersten Destillationsmethode mehr höher siedende Theile in die ersten Fractionen gelangen, als bei der zweiten.

II. Untersuchung der nach Abtreiben der Oele verbleibenden Rückstände.

Die bei diesen Destillationen erhaltenen Rückstände besassen bei Zimmertemperatur Syrupconsistenz. Nachdem noch etwa ein Drittheil abdestillirt worden, wurden dieselben butterartig und beim Einsetzen in Eis fest, zeigten aber keine Spur von Krystallisation, trotzdem in obgenanntem Destillat beim Abkühlen auf Zimmertemperatur starke Paraffinabscheidung in Form schuppiger Aggregate zu bemerken war. Es liess das vermuthen, dass das Paraffin nicht als solches im Petroleum vorgebildet, sondern erst in Folge der Destillation entstanden sei. Eine ähnliche Erscheinung ist beim Ozokerit zu beobachten, in

welchem das Paraffin ebenfalls nicht fertig gebildet vorhanden, vielmehr erst bei der Destillation desselben sich aus dem Destillat in grossen Blättern abscheidet.[1])

Diese Rückstände, von welchen, wie oben erwähnt, ein Drittheil abdestillirt worden, bildeten zunächst das Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen. Da die Anwendung chemischer Agentien, um nicht ganze Gruppen von Kohlenwasserstoffen zu entfernen, wie dies bei Anwendung von Schwefelsäure bezüglich der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe einträte, vorläufig vermieden werden sollte, so wurde das von Uyhely[2]) zum Bleichen des Ozokerites im Grossbetriebe angewendete Verfahren auf die zu untersuchenden Rückstände übertragen.

60 Gramm des dunkelbraunschwarzen Rückstandes wurden in 400 Kubikcentimeter Petroleumäther von 0,66 sp. Gew. gelöst und die Lösung, deren Farbe nahezu mit der des Rohpetroleums übereinstimmte, mit 100 Gramm gepulverter und geglühter Knochenkohle auf dem Wasserbade jeweils 1 bis 2 Stunden erhitzt. Nach fünfzehnmaliger Behandlung mit Knochenkohle resultirte eine vollkommen wasserhelle, prachtvoll blau fluorescirende Lösung. Nachdem der Petroläther mit Wasserdampf abgetrieben worden, blieb ein farbloses Oel von intensiv blauer Fluorescenz zurück, das zu einer weissen, salbenartigen Masse erstarrte, welche selbst nach wiederholtem Schmelzen und langsamem Abkühlenlassen keine krystallinische Structur zeigte. Der Schmelzpunkt betrug 32° C.

Die Substanz ist geruch- und geschmacklos, absolut unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Petroläther; wenig in kaltem, bedeutend leichter in kochendem Alkohol, aus welchem sie beim Erkalten in Flocken ausfällt, die auch unter dem Mikroskop keine krystallinische Structur erkennen lassen.

[1]) Wagner, J. B., Fortschr. d. Technologie. 1871, p. 871; 1872, p. 891; 1876, p. 1107; 1879, p. 1167.

[2]) Dingler's polyt. J. Bd. 236, p. 502.

Die Substanz ist ihrem Aussehen und ihrem ganzen Verhalten nach dem amerikanischen und dem deutschen Virginia-Vaselin von Hellfrisch in Offenbach sehr ähnlich, wird deshalb in der Folge von mir auch als Vaselin bezeichnet werden.[1])

Die Analyse ergab ein sauerstofffreies Gemisch von Kohlenwasserstoffen:

1. 0,1556 Gramm Substanz ergaben 0,4930 Gramm CO_2 und 0,1840 Gramm H_2O
2. 0,2604 Gramm Substanz ergaben 0,8725 Gramm CO_2 und 0,3080 Gramm H_2O

	1.	2.	Durchschn.
$\%C$	86,99	86,67	86,83
$\%H$	13,14	13,15	13,14
	100,13	99,82	99,97

Das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}23 : 13{,}14$$

Im Vacuum beginnt das so erhaltene Vaselin bei 260—270° C. zu sieden.

Da ein Versuch, Rohpetroleum direct mit Knochenkohle zu entfärben, wie zu erwarten war, gelang, lag der Gedanke nahe, zur Herstellung grösserer Mengen des Vaselins nicht von den Rückständen, sondern vom Rohpetroleum auszugehen, dieses zu entfärben und im Vacuum die leichteren Oele abzudestilliren.

Ich glaubte annehmen zu dürfen, dass ich auf diese Weise in den Stand gesetzt würde, Vaseline von beliebig hohem Schmelzpunkt herstellen zu können, je nach dem Grade des Abdestillirens.

[1]) Dass das in der II. Auflage der Pharmacopoea Germ. angeführte Vaselin, ein mechanisches Gemisch von Paraffin und Vaselinöl, von meinem Producte ebenso wie vom amerikanischen Vaselin völlig verschieden ist, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden.

III. Entfärbung des Rohpetroleums in Knochenkohlefiltern.

Zur Verarbeitung grösserer Mengen des Rohpetroleums in der vorhin angedeuteten Weise wurde eine aus fünf Filtern bestehende Batterie angewendet. Jedes einzelne Filter von 700 Millimeter Höhe und 50 Millimeter Durchmesser war aus Weissblech, mit einem Dampfmantel aus demselben Material versehen und fasste bei Füllung mit 850—870 Gramm feingekörnter Knochenkohle noch 800 bis 820 Gramm Rohpetroleum. Die Filter standen nicht in directer Verbindung mit einander, damit sie einzeln, sobald das Entfärbungsvermögen des betreffenden Filters erschöpft war, aus dem Gestelle gehoben, entleert, mit Petroleumäther ausgespült und mit frischer Knochenkohle beschickt werden konnten.

Die gut durchgeglühten Knochenkohlen wurden heiss in dicht schliessende Blechgefässe geleert und in einem Tag und Nacht geheizten Trockenschranke bis zu ihrer Verwendung aufbewahrt.

Die Anordnung der Filterbatterie, sowie die Einrichtung der einzelnen Filter ist aus nebenstehender Skizze (Fig. 1 und 2) ersichtlich.

Vor die Eintritts- und Austrittsöffnung eines jeden Filters war im Innern desselben ein Drahtnetz gelöthet.

Da das spec. Gewicht des Rohpetroleums in dem Maasse abnimmt, als dasselbe heller wird [1]) und ferner Verstopfungen in Folge des Zusammensetzens der Knochenkohle verhindert werden sollten, liess ich das Oel von unten nach oben die Filter durchströmen.

Waren alle Filter auf die im Folgenden beschriebene Weise mit Oel gefüllt, so wurde im weiteren regelmässigen Betriebe täglich einmal, nachdem die Filter durch Dampf genügend erwärmt worden, der 1 Liter fassende Kolben *K* mit 280—300 Gramm Rohpetroleum beschickt und mit kleiner Flamme vorsichtig erwärmt. Die sich aus

[1]) Wagner's, J. B., Fortschr. d. Technologie, 1881, p. 913.

dem Petroleum entwickelnden Dämpfe drückten dasselbe bei offenem Hahne *H* in das Filter, während zugleich ein dem eingetretenen entsprechendes Quantum bei *c* 60—70° warm abfloss, um auf dieselbe Weise in's nächste

Fig. 1.

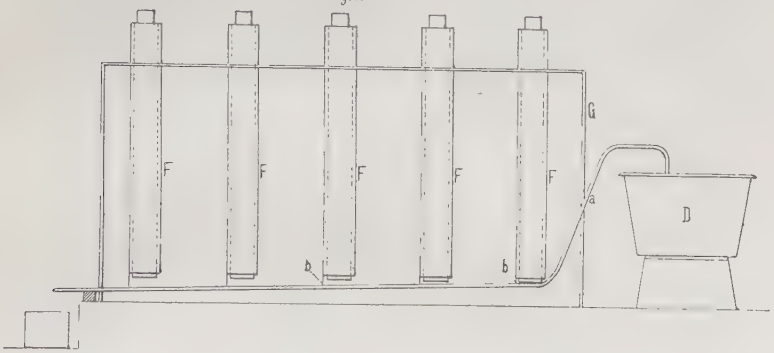
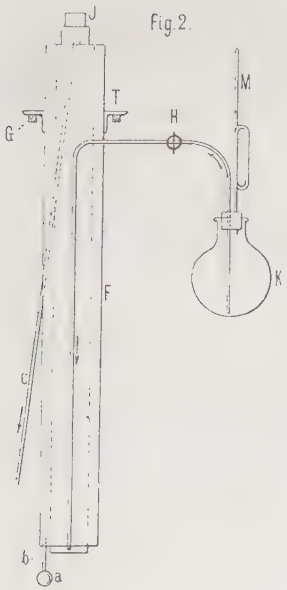


Fig. 2.



a Hauptdampfrohr.
b Zweigrohr.
c Oel-Abflussrohr.
D Dampftopf zur Entwicklung des Heizdampfes.
F Filter.
G Gestell.
H Hahn des Zuflussrohres.
J Korkstopfen.
K Glaskolben.
M Manometer.
T Träger.

und so fort bis in's letzte Filter gedrückt zu werden. War das aus dem letzten Filter fliessende Oel noch nicht vollkommen farblos, so kam es als erste Portion in das mit frischer Knochenkohle beschickte. Die Filter blieben den Rest des Tages geheizt, um die Wirkung der Kohle zu erhöhen. Die Flamme unter dem Kolben *K* wurde so regulirt, dass das Oel in einem stricknadeldicken Strahle bei *c* abfloss; das Manometer *M* zeigte dann einen Ueberdruck von 30—40 Millimeter Quecksilbersäule. Auf diese Weise konnten jeden zweiten Tag 180—200 Gramm gebleichtes Rohpetroleum erhalten werden. Eine genaue Verfolgung einzelner Portionen ergab, dass sie nach dem Passiren von sechs Filtern mit einem Verlust von 30 bis 35% farblos erhalten werden konnten. 200 Gramm gebleichtes Oel durchflossen somit 5000 Gramm Knochenkohle, also ihr 25faches Gewicht. Da man die erschöpfte Kohle nicht extrahirte, sondern nur abtropfen liess, so ist der oben erwähnte Verlust nicht allein der Entfernung färbender Substanzen zuzuschreiben. Das gebleichte Oel besass tiefblaue Fluorescenz und hatte das spec. Gewicht 0,795 bei 15° C. gegenüber 0,812, das es vor dem Entfärben besass. Es begann bei 80° C. zu sieden, hatte also offenbar seine leichtesten Theile durch Verflüchtigung verloren; trotzdem war sein spec. Gewicht gesunken, was auf einen relativ noch grösseren Verlust an specifisch schweren Bestandtheilen, wie harzartige Stoffe und Farbstoffe zurückzuführen ist.

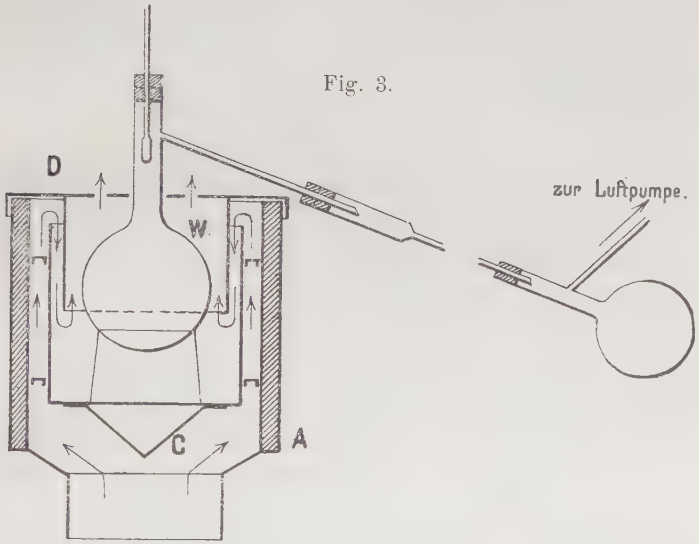
IV. Destillation des gebleichten Oeles im Vacuum.

Zur Gewinnung des Vaselins aus dem oben erhaltenen gebleichten Petroleum wurden die bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssigen Theile desselben im Vacuum abdestillirt.

Als Destillirgefässe und Vorlagen wurden gewöhnliche Fractionskolben bis zu 400 Kubikcentimeter Capacität benützt. Ein Zerdrücken derselben durch den Luftdruck ist

bei richtiger Auswahl, insbesondere Vermeidung flachbodiger Gefässe, nicht zu befürchten und kam auch niemals vor. Da die directe Berührung der Flammen mit dem Kolbenboden vermieden werden sollte, wurde ein Luftbad construirt, dessen Anordnung in der Hauptsache der von Lothar Meyer[1]) für Luftbäder gegebenen folgt und welches in beistehender Skizze (Fig 3) abgebildet

Fig. 3.



ist. Um die Einführung des Destillirkolbens zu ermöglichen, besteht der Deckel *D* aus zwei Theilen, an demselben ist zugleich der innerste, ebenfalls aus zwei Theilen bestehende Blechcylinder *W* befestigt. Die Wärmestrahlung nach aussen wird durch eine Asbest-Ummantelung *A* möglichst gehindert. Der Conus *C* hat den Zweck, ein Durchbrennen des Bodens, sowie eine zu starke Erhitzung von unten, was leicht Ueberschäumen verursachte, zu verhindern. Aus demselben Grunde wurden die Flammengase nicht von unten, sondern mehr seitlich zu den Kolben-

[1]) Ber. d. D. chem. G. 1883, p. 1087.

wandungen geleitet, was durch eine geringere Tiefe des innersten Mantels *W* erreicht wurde. Demselben Zwecke diente ein mit Platindraht beschwertes Stückchen Bimsstein, das bei jeder Destillation erneuert werden musste. Zur Befestigung des Thermometers fanden Korkstopfen, zu allen andern Verbindungen Kautschukstopfen Verwendung.

Alle im Folgenden erwähnten Destillationen wurden, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, im Vacuum ausgeführt. Das mit einer Arzberger'schen Wasserstrahlpumpe erreichbare Vacuum schwankte zwischen 10 bis 15 Millimeter Quecksilbersäule.

V. Untersuchung des Destillationsrückstandes des gebleichten Oeles (Vaselin).

Bei einer Probedestillation des Oeles erstarrten die über 235—245° C. übergehenden Portionen im Kühlrohre.

Um sicher zu sein, dass keine flüssigen Theile mehr in dem als Rückstand hinterbleibenden Vaselin vorhanden waren, setzte ich jedoch 250° C. als die Temperatur fest, bis zu welcher das Oel jedesmal abdestillirt werden sollte.

Da das Vaselin in dünnen Schichten stark durchscheinend ist, überdies viel früher völlig durchsichtig wird, als es schmilzt, wurden die Schmelzpunktsbestimmungen nach Wimmel[1]) in beiderseits offenen, theilweise in Wasser tauchenden Capillarröhrchen ausgeführt. Das kleinere mit Wasser gefüllte Becherglas hing in einem grösseren, als Luftbad dienenden, wobei letzteres mittelst eines Sandbades erwärmt wurde. In dem dünnen Ende des schwach konischen Röhrchens liess ich eine 2—3 Millimeter hohe Schichte des geschmolzenen Vaselins aufsteigen. Die Tauchung unter die Wasseroberfläche betrug 2—3 Centimeter. Als Schmelzpunkt wurde der Grad notirt, bei welchem sich das eben geschmolzene Vaselin unter dem Einfluss des hydrostatischen Druckes nach oben zu bewegen be-

[1]) Jahresber. d. Chem. f. 1868, p. 8.

gann. Variationen in der Höhe der Vaselinschichte bis zu 5 Millimeter, oder der Eintauchung bis zu 5 Centimeter hatten keine wahrnehmbare Beeinflussung des Schmelzpunktes zur Folge. Das specifische Gewicht wurde aus den in Wasser von 20° C. mittelst der Wage ausgeführten Dichtebestimmung berechnet.

Bei der Destillation lieferten 812 Gramm gebleichtes Oel 112 Gramm, also 13,8% Vaselin von 30—31° C. Schmelzpunkt und 0,8809 sp. Gew. bei 20° C.

Die Analyse desselben lieferte folgende Resultate:

1. 0,2458 Gramm Substanz ergaben 0,7778 Gramm CO_2 und 0,3097 Gramm H_2O
2. 0,1742 Gramm Substanz ergaben 0,5539 Gramm CO_2 und 0,2169 Gramm H_2O
3. 0,2630 Gramm Substanz ergaben 0.8347 Gramm CO_2 und 0,3254 Gramm H_2O

	1.	2.	3.
$\%C$	86,30	86,54	86,55
$\%H$	13,99	13,73	13,74
	100,29	100,27	100,29

Im Durchschnitt:

$C = 86{,}46\%$ $H = 13{,}82\%$

Das atomistische Verhältniss ist:

$C : H = 7{,}20 : 13{,}82.$

Dieses Vaselin zeigt somit nahe dieselbe Zusammensetzung, wie das erste aus den Petroleumrückständen dargestellte (s. p. 17). Nur etwas *C*-ärmer und *H*-reicher ist es als dieses, was durch seinen niedrigeren Siedepunkt, sowie dadurch zu erklären ist, dass Zersetzungen durch Anwendung der Vacuumdestillation vermieden wurden. Um ein Bild von der Gesammtzusammensetzung des gebleichten Petroleums zu erhalten, wurde nun auch das von dem Vaselin abdestillirte Oel der Analyse unterworfen:

1. 0,2614 Gramm Substanz ergaben 0,8177 Gramm CO_2 und 0,3496 Gramm H_2O

2. 0,1876 Gramm Substanz ergaben 0,5854 Gramm CO_2 und 0,2507 Gramm H_2O

	1.	2	Durchschnitt
$\%_0 C$	85,30	85,10	85,20
$\%_0 H$	14.82	14,84	14,83
	100,12	99,94	100,93

Das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}10 : 14{,}83$$

Auch dieses Oel ist sonach sauerstofffrei und, wie nach seinem niedrigeren Siedepunkt zu erwarten war, *C*-ärmer und *H*-reicher als das Vaselin.

Da das gesammte gebleichte Oel besteht aus: 13,8% Vaselin und 86,2% Destillat, so berechnet sich die Zusammensetzung des Oeles zu

$$C = 85{,}37\%_0 \text{ und } H = 14{,}68\%_0$$

und das atomistische Verhältniss ist

$$C : H = 7{,}11 : 14{,}68$$

Aufschluss über die Art der durch die Knochenkohle entfernten färbenden Substanzen musste man erhalten, wenn man die Zusammensetzung des Vaselins mit derjenigen der ihm entsprechenden Theile des ungebleichten Rohöles verglich. 300 Gramm desselben, bis 250° C. destillirt, lieferten 61 Gramm = 20,3% Rückstand von 30—31° C. Schmelzpunkt und dem spec. Gew. 0,9676 bei 20° C. Da nach den oben gemachten Angaben aus 100 Theilen gebleichtem Oel 13,8 Theile Vaselin erhalten wurden, so sind in diesen Rückständen 20,3 — 13,8 = 6,5 oder in 100 Theilen desselben 32,0 Theile färbende Substanzen enthalten.

Da ein qualitativer Versuch auf Stickstoff und Schwefel die Abwesenheit des ersteren und Spuren des letzteren ergab, wurde die Verbrennung mit chromsaurem Blei ausgeführt:

1. 0,2596 Gramm Substanz lieferten 0,8254 Gramm CO_2 und 0,3024 Gramm H_2O

2. 0,2498 Gramm Substanz lieferten 0,7998 Gramm CO_2 und 0,2960 Gramm H_2O

	1.	2.	Durchschnitt
$\%C$	86,64	86,34	86,49
$\%H$	12,94	13,17	13,05
	99,58	99,51	99,54

Atomistisches Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}21 : 13{,}05$$

Ein Versuch, den Schwefel quantitativ zu bestimmen, ergab nicht wägbare Mengen von schwefelsaurem Baryt, somit muss, da andere fremde Stoffe nicht vorhanden sind, in den Rückständen aus ungebleichtem Petroleum ein Sauerstoffgehalt von 0,46% angenommen werden. Die Menge der in den Rückständen enthaltenen färbenden Substanzen scheint in keiner Beziehung zu deren Sauerstoffgehalt zu stehen, denn das Petroleum der zweiten Sendung, welches nach meinen weiter unten mitgetheilten Bestimmungen einen bedeutend höheren Sauerstoffgehalt aufweist, als das der ersten Sendung, zeigt eine erheblich geringere Menge färbender Stoffe.

Auf Grund der oben angeführten Analysen glaube ich auch zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass beim Entfärben mit Knochenkohle nicht allein sauerstoffhaltige Substanzen entfernt werden, sondern dass dabei auch erhebliche Mengen wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe zurückgehalten werden. Es geht das aus dem höheren Wasserstoffgehalte des Vaselins im Vergleich mit dem der entsprechenden Rückstände hervor.

VI. Destillation des Vaselins.

Um festzustellen, ob der Schmelzpunkt des Vaselins dadurch, dass man einen Theil der niedriger siedenden Fractionen abdestillirt, erhöht wird, sowie auch um mich zu überzeugen, inwieweit der Charakter des Vaselins beim Destilliren erhalten bleibt, wurde dasselbe einer fractionirten Destillation unterworfen und es wurden dabei

sowohl die Schmelzpunkte der Rückstände als auch die der Destillate bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die betreffenden Zusammenstellungen:

	Schmelzpunkt der	
	Destillate	Rückstände
I. 250–270 °C.	22–23 °C.	32—33 °C.
II. 270–290 „	28–29 „	30—31 „
III. 290–330 „	26½–27½ „	29—30 „
IV. ca. d. Hälfte abdestillirt	30–31 „	28—29 „
V. fast zur Trockne	28–29 „	32–33 „ waren nur wenige Tropfen

Bei diesen Destillationsversuchen trat als auffallende Erscheinung hervor, dass die Destillate insgesammt stark krystallinische Structur zeigten, während die Rückstände bis zuletzt die dem Vaselin eigenthümliche amorphe salbenartige Beschaffenheit bewahrten.

Aus der oben angegebenen Tabelle ist zu ersehen, dass der Schmelzpunkt des zurückbleibenden Vaselins, nachdem die bis 270° übergehenden Theile abdestillirt sind, das Maximum von 32—33° C. erreicht. Bei weiterem Destilliren nehmen sowohl Rückstände als Destillate eine gelbliche Farbe an, die mit steigender Temperatur immer dunkler wird. Der Rückstand von der letzten Fraction beträgt wenige Tropfen und ist dunkelbraun.

Da das ganze Aussehen der Destillate darauf hinwies, dass darin ein Gemisch von festem Paraffin mit flüssigen Oelen vorlag, so wurde, um das Paraffin von den Oelen zu scheiden und den Charakter des ersteren kennen zu lernen, jenes durch fractionirte Fällung mit Alkohol aus ätherischer Lösung von den Oelen getrennt. Die einzelnen Fractionen wurden dabei in möglichst wenig Aether ohne Erwärmen gelöst und zur ätherischen Lösung absoluter Alkohol unter gutem Umrühren so lange zugesetzt, bis die Flüssigkeit ganz mit Flocken von Paraffin erfüllt war,

hierauf rasch filtrirt, der Filterrückstand mit möglichst wenig absolutem Alkohol nachgewaschen, abtropfen gelassen und auf dem Wasserbad noch anhaftender Alkohol verjagt. Das Filtrat wurde so oft mit Alkohol versetzt, bis statt der Flocken Tropfen sich abschieden, was gewöhnlich nach drei- oder viermaligem Alkoholzusatz eintrat. Aus der von den abgeschiedenen Flocken abfiltrirten Flüssigkeit wurden Alkohol und Aether abdestillirt und der Rückstand wieder in möglichst wenig Aether gelöst, in einer Kältemischung mit gekühltem Alkohol gefällt, durch einen gekühlten Trichter filtrirt und wie oben verfahren, bis sich auch hier nach dem zweiten oder dritten Alkoholzusatz keine Paraffinflocken, sondern Tropfen abschieden. Der schliesslich nach dem Abdestilliren des Alkoholäthers verbleibende Rückstand war nicht mehr fest, sondern flüssig.

Bemerkenswerth war dabei, dass die bei Zimmertemperatur zuletzt gefällten Paraffinflocken einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigten, als die später aus der gekühlten Lösung erhaltenen. Die folgende Tabelle zeigt die Schmelzpunkte der aus den einzelnen Destillaten I—V durch Fällung erhaltenen Paraffine 1—4.

°C.		1.	2.	3.	in Kältemisch. 4.	
		°C.	°C.	°C.	°C.	
I.	250—270 Schmp. 22—23	50—51	41—42	35—36	35½—36½	Rest flüssig
II.	270—290 Schmp. 28—29	41—42	41—42	23—24	43—44	Rest flüssig
III.	290—330 Schmp. 26½-27½	Zu wenig, um gefällt zu werden				
IV.	Ca. die Hälfte Schmp. 30—31	55—56	48—49	35—36	45—46	Rest flüssig
V.	Zur Trockne Schmp. 28—29	64—65	41—42	Zu wenig		

Zum Vergleiche wurden nun auch noch aus dem undestillirten Vaselin die durch Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol ausscheidbaren festen Theile auf ihren Schmelzpunkt geprüft; sie ergaben:

Fällung 1 51° C.
„ 2 49—49½° C.
„ 3 40—41° C.
„ 4 29—30° C.
„ 5 35—36° C. (aus Kältemischung gefällt).

Der in dem Aether-Alkohol verbleibende Rest, circa die Hälfte des Vaselins, war nach dem Versagen der Lösungsmittel flüssig. Auch hier ist zu bemerken, dass die aus der gekühlten Lösung gefällte Fraction (5) höher schmilzt, als die bei Zimmertemperatur erhaltene (4).

Aus dem bemerkenswerthen Umstande, dass trotz der in dem Vaselin in so bedeutenden Quantitäten enthaltenen flüssigen Theile (beinahe der Hälfte des Vaselins), diese letzteren durch Destillation von den festen nicht getrennt werden können, sowie aus der von mir gemachten Beobachtung, dass immer auch die höchst siedenden Destillate flüssige und feste Theile nebeneinander enthalten, ist zu schliessen, dass beide Componenten des Vaselins nahe dieselben Siedetemperaturen besitzen.

Leider hatte ich nicht mehr genügend Material zur Verfügung, um durch Destillation des aus dem Vaselin ausgefällten festen Theiles zu constatiren, inwieweit die krystallinische Beschaffenheit der Destillate eine Folge des Destillationsprocesses sei, beziehungsweise ob die krystallinischen Paraffine durch Destillation sich erst gebildet haben. In dieser Richtung ausgeführte Versuche mit aus dem Petroleum der II. Sendung hergestellten Vaselin, welche weiter unten beschrieben sind, bestätigen jedoch meine Annahme der Bildung des Paraffins, wie auch die oben ausgesprochene Vermuthung bezüglich der Anwesenheit gleich hoch siedender flüssiger und fester Bestandtheile im Vaselin.

B. Rohpetroleum II.

I. Eigenschaften und fractionirte Destillation.

Auch dieses Oel ist dichroïtisch, es zeigt im auffallenden Lichte eine trübgrüne Farbe, im durchfallenden erscheint es roth mit einem Stich in's Gelbe. Das specifische Gewicht ist 0,820 bei 15° C. Bei der fractionirten Destillation, welche in derselben Weise, wie bei dem ersten Petroleum bei gewöhnlichem Drucke durchgeführt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

Beginn des Siedens bei 70° C.

°C.	a			b
	sp. Gew. bei 15°C.	Gewicht-Procente	Volum-Procente	Volum-Procente
—90	0,712	0,29	0,31	1,6
90—120	0,733	6,75	7,52	12,0
120—150	0,755	12,97	14,01	15,6
150—170	0,765	7,92	8,42	6,8
170—190	0,776	8,08	8,52	7,2
190—210	0,794	9,09	9,34	5,6
210—230	0,815	7,87	7,86	5,2
230—250	0,830	6,28	6,12	5,6
250—270	0,845	5,43	5,24	5,6
270—290	0,855	6,53	6,21	4,8
290—340	0,875	9,45	8,84	4,8
Rückstde.	0,905	18,88	17.05	24,4
Summe		99,54	99,44	99,24

Bei dem Umstande, dass die I. Petroleumsorte ein niedrigeres specifisches Gewicht (0,812) besitzt, als die II. (0,820), war zu erwarten, dass in dem II. Oel eine grössere Menge von Rückständen enthalten sein müsste. Es ist gerade das Umgekehrte der Fall, und das höhere specifische Gewicht des II. Oeles ist lediglich eine Folge der grösseren Menge und des höheren specifischen Gewichtes der übergehenden Einzelfractionen.

II. Entfärbung des Rohöles.

Ohne auf eine Vaselindarstellung aus den bei diesen Destillationen erhaltenen Rückständen weiter einzugehen, wurde sofort zur Entfärbung des Rohpetroleums in der oben beschriebenen Filterbatterie geschritten. Dasselbe konnte hierbei rascher farblos erhalten werden, als Petroleum I, und zwar wurde jeweils schon aus dem fünften Filter gebleichtes Oel erhalten. Die Menge desselben betrug 220—240 Gramm bei einer Chargirung des Kolben *K* mit 280—300 Gramm Rohpetroleum. Es bedurfte somit nur des 15—17fachen Gewichtes an Knochenkohle bei einem Verluste von 20—22%. Das specifische Gewicht des gebleichten Oeles war 0,782 bei 15° C.

III. Untersuchung des Destillationsrückstandes des entfärbten Oeles (Vaselin).

Bei der Destillation im Vacuum bis 250° C. lieferten 288,5 Gramm gebleichtes Oel 38,2 Gramm, also 13,2% Rückstand, d. i. Vaselin von 30—31° C. Schmelzpunkt und dem specifischen Gewicht 0,8785 bei 20° C. Die Ausbeute an Vaselin ist sonach bei beiden Rohölen, trotz deren sonstiger Verschiedenheiten, nahezu dieselbe. Auch dieses Vaselin zeigte keinerlei krystallinische Structur und im Uebrigen dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, wie das aus dem I. Petroleum dargestellte.

Eine Analyse desselben lieferte die folgenden Resultate:

1. 0,1942 Gramm Substanz ergaben 0,6134 Gramm CO_2 und 0,2358 Gramm H_2O
2. 0,2584 Gramm Substanz ergaben 0,8165 Gramm CO_2 und 0,3189 Gramm H_2O
3. 0,2559 Gramm Substanz ergaben 0,8087 Gramm CO_2 und 0,3160 Gramm H_2O

	1.	2.	3.
%C	86,14	86,17	86,18
%H	13,50	13,72	13,72
	99,64	99,89	99,90

Also im Durchschnitt $C = 86{,}16\%$, $H = 13{,}65\%$, und das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}18 : 13{,}65$$

Eine Analyse der bei der Darstellung des Vaselins unter 250° C. im Vacuum übergehenden Theile des gebleichten Oeles ergab:

1. 0,1991 Gramm Substanz liefert 0,6210 Gramm CO_2 und 0,2633 Gramm H_2O
2. 0,2091 Gramm Substanz liefert 0,6543 Gramm CO_2 und 0,2755 Gramm H_2O

	1.	2.	Durchschnitt
$\%C$	85,06	85,30	85,16
$\%H$	14,79	14,72	14,75
	99,83	100,02	99,91

Das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}09 : 14{,}75.$$

Auch hier sind sowohl das Vaselin, als das von demselben abdestillirte Oel sauerstofffreie Gemische von Kohlenwasserstoffen, welche in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von den entsprechenden Producten aus dem I. Petroleum abweichen.

Die Zusammensetzung des gesammten gebleichten Oeles berechnet sich aus den gegebenen Daten zu:

$$C = 85{,}29\%, \quad H = 14{,}60\%.$$

Das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}10 : 14{,}60.$$

Zur Feststellung der Natur der durch die Knochenkohle entfernten Substanzen wurden auch hier die dem Vaselin entsprechenden Rückstände des ungebleichten Rohöles untersucht.

600 Gramm Rohöl lieferten, bis 250° C. im Vacuum destillirt, 106 Gramm = 17,6% Rückstand. Da nach oben gemachten Angaben das gebleichte Oel 13,2% Vaselin liefert, so werden durch die Knochenkohle

17,6 — 13,2 = 4,4, oder auf 100 Theile Rückstand 25,0 Theile Substanz entfernt, also erheblich weniger, als aus dem I. Rohpetroleum.

Das specifische Gewicht dieser Rückstände ist 0,9193 bei 20° C.; der Schmelzpunkt derselben, 20—22° C., konnte nur schwierig bestimmt werden, da die Rückstände wegen ihrer grossen Zähigkeit sich nur träge an den Wandungen der Capillaren hinaufbewegten. Die grosse Verschiedenheit der Schmelzpunkte des Vaselins und der ihm entsprechenden Rückstände aus ungebleichtem Rohöl, wie sie bei dem I. Petroleum nicht statt hat, scheint ihre Ursache in dem grössern Sauerstoffgehalte der Rückstände des II. Oeles zu haben, wie aus den folgenden Analysen desselben ersichtlich ist:

1. 0,2183 Gramm Substanz ergaben 0,6855 Gramm CO_2 und 0,2535 Gramm H_2O
2. 0,1918 Gramm Substanz ergaben 0,6042 Gramm CO_2 und 0,2241 Gramm H_2O

	1.	2.	Durchschnitt
$\%C$	85,65	85,91	85,78
$\%H$	12,90	12,97	12,93
	98,55	98,88	98,71

Atomistisches Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}14 : 12{,}93.$$

Da auch hier Stickstoff abwesend ist, Schwefel nur spurenweise gefunden werden konnte, so beträgt der Sauerstoffgehalt dieser Rückstände 1,29%, also nahezu das Dreifache des im I. Petroleum nachgewiesenen.

IV. Destillation des Vaselins.

Eine fractionirte Destillation des Vaselins ergab die aus nachstehender Tabelle ersichtlichen Quantitäten und Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen und der jedesmaligen Rückstände.

	Destillat		Rückstand
	Gramm	Gr. Cels.	Gr. Cels.
I. 250—270	9,1	$23^1/_2$—$24^1/_2$	31—32
II. 270—290 *a*	5,0	$25^1/_2$—$26^1/_2$	31—32
III. 270—290 *b*	5,7	$25^1/_2$—$26^1/_2$	30—31
IV. 290—310	7,8	28—$28^1/_2$	27—28
V. 310—340	2,2	zähe Schmieren Schmelzp.-Bestim. nicht möglich	$25^1/_2$—$26^1/_2$
VI. } über 340	4,0		zähe Schmier. Schmelzp.-Bestim. nicht möglich
VII. } über 340	4,8		

Die Destillate sind durchwegs krystallinisch; bei Fraction VI und VII trat diese krystallinische Structur erst beim Einsetzen in Eis hervor. Bei der II. Fraction (270—290°) trat eine starke Gelbfärbung des bis dahin weissen Kolbeninhaltes auf, während sich zugleich das Destillat hellgelb färbte. Wahrscheinlich in Folge dieser starken Zersetzungserscheinungen trat, nachdem die Destillation zum Zwecke des Vorlagenwechsels unterbrochen worden, beim Wiedererhitzen von 270° C. an nochmals starkes Sieden ein, so dass noch eine zweite Fraction (270—290° C.), in der Tabelle mit *b* bezeichnet, erzielt wurde. Sowohl die Farbe der Destillate wie der Rückstände wurde mit steigender Temperatur dunkler. Auch in den übrigens amorphen Rückständen waren einzelne Krystallflitterchen zu bemerken, die ich jedoch der Condensation schon gebildeter Dämpfe und dem Zurückfliessen derselben glaube zuschreiben zu können.

Aus der oben angeführten Tabelle ist auch zu ersehen, dass ebenfalls in dem aus dem II. Petroleum hergestellten Vaselin der Schmelzpunkt durch Abdestilliren nicht höher als auf 31—32° C. getrieben werden kann und dass er bei weiterem Destilliren, ebenso wie bei dem aus dem I. Petroleum hergestellten Vaselin, sinkt. Der Wendepunkt ist hier bei der Fraction 270—290° C.

Ebenso konnten die einzelnen Destillate durch fractionirte Fällung mit Alkohol aus ätherischer Lösung in höher

und niedriger schmelzende, sowie in flüssige Theile getrennt werden, doch wurde hierauf, da sich keine wesentlichen Unterschiede im Verhalten dem Vaselin aus dem I. Petroleum gegenüber zeigten, nicht weiter eingegangen, sondern sofort zur fractionirten Fällung des Vaselins selbst geschritten.

V. Scheidung des Vaselins in einen festen und flüssigen Theil durch fractionirte Fällung.

Das Hauptaugenmerk wurde hierbei weniger auf eine Abscheidung hoch schmelzender Fractionen, als vielmehr auf eine möglichst vollständige Trennung der festen von den flüssigen Theilen gerichtet. Um die Fällung nicht zu oft wiederholen zu müssen, wurde der Alkoholzusatz etwas reichlicher bemessen, so dass die Lösung durch die ausgeschiedenen Flocken in einen noch ziemlich dünnflüssigen Brei verwandelt wurde. In dem erhaltenen Filtrate wurde die Fällung nicht weiter fortgesetzt, sondern Aether und Alkohol abdestillirt, um sich zu überzeugen, ob das Zurückbleibende bei Zimmertemperatur noch fest sei. War dies der Fall, so wurde die Lösung in Aether und Fällung mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt, andernfalls die Fällung in Kältemischung vorgenommen, bis hier bei weiterem Alkoholzusatz keine Flocken-, sondern Tropfenbildung eintrat.

Die Schmelzpunkte der erhaltenen Fractionen waren: bei Zimmertemperatur gefällt: 1. 41—42° C., 2. 36 - 37° C.; in der Kältemischung gefällt: 3. 46—47° C., 4. 32—33° C.

Auch jetzt zeigte sich die wiederholt bei den vorhergehenden Fällungsversuchen constatirte Erscheinung, dass die erste in der Kältemischung erhaltene Fraction höher schmilzt, als die bei Zimmertemperatur erhaltene, dabei allerdings bedeutend weniger beträgt, als diese.

Die festen Portionen wurden vereinigt und zur vollständigen Trennung von den flüssigen Theilen nochmals derselben Behandlung unterzogen.

Bei derartiger zweimaliger Behandlung lieferten 100 Gramm Vaselin:

40,8 Gramm „festes Vaselin“ von 40° C. Schmelzpunkt und dem specifischen Gewicht 0,8836 bei 20° C., und 44,1 Gramm „flüssiges Vaselin“ von dem specifischen Gewicht 0,8809 bei 20° C. und bei circa —10° C. erstarrend.[1]) Die fehlenden 15,1% sind bei den wiederholten Fällungen in Verlust gegangen. Unter der Voraussetzung, dass dieser Verlust sich auf beide Theile gleichmässig vertheilt, sind sonach im Vaselin feste und flüssige Bestandtheile in gleichen Mengen vorhanden.

In den folgenden Darstellungen bezeichne ich mit „Vaselin“ das gewöhnliche, bei 30—31° C. schmelzende

[1]) Um festzustellen, ob das oben beschriebene Verfahren der fractionirten Fällung auch zur Trennung anderer Vaseline in flüssige und feste Bestandtheile angewendet werden kann, wurden 1. amerikanisches Vaselin der Cheeseborough-Company in New-York, 2. ein nach Vorschrift der Pharmac. Germ. II hergestelltes künstliches Vaselin einer fractionirten Fällung unterworfen:

1. 50 Gramm amerikanisches Vaselin von 32—33° C. Schmelzpunkt lieferten 7 Gramm feste Theile von 49—50° C. Schmelzpunkt und 29,9 Gramm bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Bestandtheile;

2. das Vaselin nach Vorschrift der Pharmacop. Germ. II wurde hergestellt durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Paraffinum liquidum mit 1 Theil Paraffinum solidum von 74—75° C. Schmelzpunkt. Das resultirende Gemisch zeigte einen Schmelzpunkt von 46—47° C.

40 Gramm dieses Vaselins konnten durch nur einmalige Fällung getrennt werden in 16,7 Gramm feste Theile von 59 bis 60° C. Schmelzpunkt und in 12,3 Gramm bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Oel. Die Trennung in die ursprünglichen Bestandtheile ist bei nur einmaliger Fällung natürlich keine vollständige, wie schon aus dem niedrigeren Schmelzpunkt der abgeschiedenen festen Theile (59—60°), gegenüber dem des angewendeten Paraffinum solidum (74—75° C.) hervorgeht; doch zeigen die erhaltenen Resultate zur Genüge, dass die Methode der fractionirten Fällung mittelst Alkohol aus ätherischer Lösung mit Vortheil zur Trennung eines Gemisches fester und flüssiger Mineralfette angewendet werden kann.

Präparat, mit „festem Vaselin“ den festen, bei 40° C. schmelzenden Antheil, mit „flüssigem Vaselin“ den flüssigen Theil des „Vaselins“.

Die auffallende Erscheinung, dass das „Vaselin“ ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, als jede seiner beiden Componenten, findet ein Analogon in den sächsischen Braunkohlentheer-Paraffinölen, welche als Mischungen von Paraffin und Oelen, ebenfalls ein geringeres specifisches Gewicht zeigen, als die daraus abgeschiedenen Paraffine und Oele.[1])

Eine Analyse des „festen Vaselins“ lieferte folgende Resultate:

1. 0,1929 Gramm Substanz ergaben 0,6095 Gramm CO_2 und 0,2405 Gramm H_2O
2. 0,1790 Gramm Substanz ergaben 0,5668 Gramm CO_2 und 0,2213 Gramm H_2O

	1.	2.	Durchschnitt
$\%C$	86,17	86,34	86,25
$\%H$	13,85	13,73	13,79
	100,02	100,07	100,04

Das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}19 : 13{,}79.$$

Die Zusammensetzung des „festen Vaselin“ stimmt sehr nahe mit der des „Vaselins“ (s. pag. 30), somit ist mit Bestimmtheit zu erwarten, dass auch das „flüssige Vaselin“ gleiche Zahlen ergibt. Diese Voraussetzung wird durch die folgende Controlanalyse des „flüssigen Vaselins“ bestätigt: 0,2407 Gramm Substanz ergaben 0,7625 Gramm CO_2 und 0,2965 Gramm H_2O

$$C = 86{,}47\%, \quad H = 13{,}60\%.$$

VI. Destillation des „festen Vaselins“ und des „flüssigen Vaselins“.

10 Gramm „festes Vaselin“ von 40° Schmelzpunkt begannen bei 240—245° C. zu sieden und lieferten bis

[1]) Grotowsky, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate. Bd. XXIV, Lief. 6, pag. 42.

340° C. 6,7 Gramm, also 67% eines krystallinischen Destillates von 36—37° C. Schmelzpunkt. Der nicht krystallinische Rückstand betrug 3,2 Gramm = 32% von 40—41° C. Schmelzpunkt. Auch hier tritt die schon beim „Vaselin“ beobachtete Erscheinung auf, dass der Schmelzpunkt durch Abdestilliren niedriger siedender Theile nicht in bemerkenswerther Weise gesteigert werden kann. 18,5 Gramm „flüssiges Vaselin“ begannen gleichfalls bei 240—245° C. zu sieden, bis 340° gingen über 13,6 Gramm = 73,5%, im Rückstande verblieben 4,6 Gramm = 24,8%. Sowohl Destillat als Rückstand waren flüssig, letzterer allerdings so zähflüssig wie die schwersten russischen Oleonaphten.

Das Verhältniss der Rückstände zu den Destillaten ergibt sich

bei „festem Vaselin“ zu 1 : 2
bei „flüssigem Vaselin“ zu 1 : 3.

In folgender Tabelle möchte ich die im Vorhergehenden erhaltenen Resultate übersichtlicher zusammenstellen:

„Vaselin“ (30-31° Schmp. 0,8785 sp. G.)
gefällt

„festes Vaselin“ (40° C. Schmp. 0,8836 sp. G. destillirt von 240-340°			„flüssiges Vaselin“ (0,8809 sp. G.) destillirt v. 240-340°		
Destillat		Rückstand	Destillat		Rückstand
krystall. 36-37° Schmp.		amorph. 40-41° Schmp.	flüssig		flüssig
2	:	1	3	:	1

Wenn man die Ergebnisse der Analysen und der Destillationsversuche zusammenhält, so ist wohl der Schluss berechtigt, dass man es hier mit einem Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe zu thun hat, in welchem — der bereits bei dem Petroleum I ausgesprochenen Vermuthung gemäss — die Siedepunkte der flüssigen von denen der festen Theile so viel wie gar nicht von einander differiren.

VII. Zusammensetzung des Paraffins und Bildung desselben aus dem „festen Vaselin“.

Zur näheren Untersuchung dieser Frage wurde eine Portion bei 40° schmelzenden „festen Vaselins“ destillirt,

bis die übergehenden Theile eine tiefgelbe Farbe in Folge eintretender Zersetzungen annahmen und nur wenige Tropfen Rückstand in der Retorte verblieben; das gesammte krystallinische Destillat war wachsgelb gefärbt und hatte 37° C. Schmelzpunkt; der sehr geringe Rückstand war schmutzigbraun und zeigte 37—38° C. Schmelzpunkt. Das Destillat wurde in Petroläther gelöst, mit Knochenkohle entfärbt und der Petroläther mit Wasserdampf abdestillirt. Der Schmelzpunkt des Productes ging in Folge dieser Behandlung kaum $^1/_2{}^0$ in die Höhe. Das so gereinigte Destillat zeigte beim langsamen Erkaltenlassen eine beim Vaselin nicht zu beobachtende, dem Paraffin jedoch sehr eigenthümliche, starke Contraction. Das specifische Gewicht war 0,8781 bei 20° C.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1. 0,1812 Gramm Substanz ergaben 0,5723 Gramm CO_2 und 0,2301 Gramm H_2O
2. 0,2038 Gramm Substanz ergaben 0,6427 Gramm CO_2 und 0,2599 Gramm H_2O

	1.	2.	Durchschnitt
$\%C$	85,98	86,00	85,99
$\%H$	14,10	14,17	14,13
	100,08	100,17	100,12

Das atomistische Verhältniss ist:

$$C : H = 7{,}13 : 14{,}13.$$

Diese Analysen zeigen bei einem Vergleich mit der Zusammensetzung des „festen Vaselins“ ($C = 86{,}25\%$; $H = 13{,}79\%$) eine nicht unerhebliche Zunahme des H-Gehaltes gegenüber dem C-Gehalte. Man kann diese Erscheinung entweder dadurch erklären, dass bei der Destillation lediglich eine mechanische Trennung in H-reichere Theile, welche überdestillirten, und H-ärmere Theile, welche im Rückstand verblieben, stattgefunden habe, oder aber durch eine Dissociation des „festen Vaselins“ in H-reichere und H-ärmere Producte. Obgleich die letztere Möglichkeit nicht für völlig ausgeschlossen erklärt werden

kann, neige ich doch mehr der ersten Auffassung zu und es scheint mir das Krystallinischwerden der Kohlenwasserstoffe des Petroleums (die Paraffinbildung) bei der Destillation lediglich ein Uebergang aus dem amorphen in den krystallinischen Aggregatzustand zu sein, ohne dass eine besondere chemische Action dabei stattfände, etwa wie amorpher γ-Schwefel beim Erwärmen auf 100° in krystallinischen α-Schwefel übergeht.

Ein Versuch, die Paraffinbildung ohne Destillation durch Erhitzen unter Druck hervorzurufen, lieferte ein negatives Resultat. „Festes Vaselin" wurde dabei, um einen höheren Druck zu erhalten, mit Wasser eingeschmolzen und durch 5 Stunden auf 250° erhitzt, wobei, der Spannung des Wasserdampfes bei 250° entsprechend, ein Druck von circa 30 Atmosphären im Glasrohr anzunehmen war. Es zeigte sich nach dem Oeffnen kein Druck, ebenso waren Structur und Schmelzpunkt des Vaselins unverändert geblieben.

Ein tieferer Einblick in das Wesen der Paraffinbildung dürfte erlangt werden, wenn man aus „festem Vaselin" durch wiederholte Fällung eine möglichst niedrig siedende, innerhalb weniger Grade übergehende Portion isolirt und an dieser die Aenderungen der Zusammensetzung und des specifischen Gewichtes bei der Destillation studirt; doch sind hierzu so bedeutende Mengen des Vaselins nöthig, dass dieselben kaum im Laboratorium hergestellt werden können.

VIII. Ueber die in dem gebleichten Petroleum resp. dem daraus dargestellten Vaselin und Paraffin enthaltenen Kohlenwasserstoffe.

Zur Entscheidung der Frage, ob in den oben bezeichneten Producten Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, der Aethylen- und Acetylenreihe oder endlich der aromatischen Reihe enthalten sind, wurden dieselben der

Einwirkung von Brom unterworfen. Alle zeigten dabei übereinstimmendes Verhalten.

Den flüssigen Producten wurde Brom direct zugesetzt, bei den festen geschah dies, nachdem sie in Schwefelkohlenstoff gelöst worden. Auf den Zusatz eines einzigen Tropfens trat bei allen sofort lebhafte Bromwasserstoffentwicklung auf. Die rothe Farbe der Lösung wurde erst nach längerer Zeit hellgelb. Aus diesem Verhalten kann auf die vollständige Abwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe geschlossen werden, da in einem Gemische gesättigter, aromatischer und ungesättigter Kohlenwasserstoffe Brom von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitiger Entfärbung der Lösung zuerst unter Bildung von Additionsproducten absorbirt werden müsste, bevor es substituirend auf gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe wirken könnte. Nimmt man dazu, dass schon, wie in der Einleitung bemerkt ist, sowohl von Pebal und Freund, als auch von Bock aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen wurden, so ist mit Rücksicht auf die von mir ausgeführten Analysen mit Bestimmtheit anzunehmen, dass das gebleichte Petroleum ausschliesslich aus einem Gemische gesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe besteht, wie das auch Lachowicz für die bis 300° siedenden Theile nachgewiesen hat.

C. Zusammenstellung der bei den Petroleumsorten I und II erhaltenen Resultate.

	Rohpetroleum			Gebleichtes Petroleum			
	spec. Gewicht 15° C.	zum Entfärben der Gewichtseinheit verbraucht Kohle	Filtrationsverlust	spec. Gewicht 15° C.	Zusammensetzg. %C	Zusammensetzg. %H	C : H
I	0,812	25faches	30—35%	0,795	85,37	14,68	7,11 : 14,68
II	0,820	16faches	20—22%	0,782	85,29	14,60	7,10 : 14,60

Vaselin

	Ausbeute aus gebleichtem Petroleum	spec. Gewicht 20° C.	Schmelzpunkt in Gr. Cels.	Zusammensetzung		C : H
				%C	%H	
I	13,8%	0,8809	30—31	86,64	13,82	7,20 : 13,82
II	13,2%	0,8785	30—31	86,16	13,65	7,18 : 13,65

Dem Vaselin entspr. Rückstände des ungebl. Rohöles

	Ausbeut. aus ungebleich. Rohöl	spec. Gewicht 20° C.	Schmelzpunkt in Gr. Cels.	Zusammensetz.		C : H	O-Gehalt	Farbsubstanz
				%C	%H			
I	20,3%	0,9676	30—31	86,94	13,05	7,21 : 13,05	0,46%	32,0%
II	17,6%	0,9193	20—22	85,78	12,93	7,14 : 12,93	1,29%	25,0%

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

1. Rohpetroleum kann durch Knochenkohle allein vollständig entfärbt und sauerstofffrei gemacht werden. Das specifische Gewicht desselben nimmt hierbei ab.

2. Knochenkohle zeigt ein bedeutendes Absorptionsvermögen für kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe.

3. Die Menge der zur Entfärbung nöthigen Knochenkohle nimmt zu mit der Farbe, der Menge und dem specifischen Gewicht der Rückstände, ist aber unabhängig von dem Sauerstoffgehalte der letztern und von dem specifischen Gewicht des Rohpetroleums.

4. Das mit Knochenkohle gebleichte Petroleum ist ein sauerstofffreies Gemisch gesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe.

5. Die Menge der Rückstände eines Rohpetroleums gestattet keinen Schluss auf die Höhe der Ausbeute an Vaselin aus demselben.

6. Ebenso gestattet der Schmelzpunkt des Rohpetroleum-Rückstandes keinen Schluss auf den Schmelzpunkt des daraus herstellbaren Vaselins.

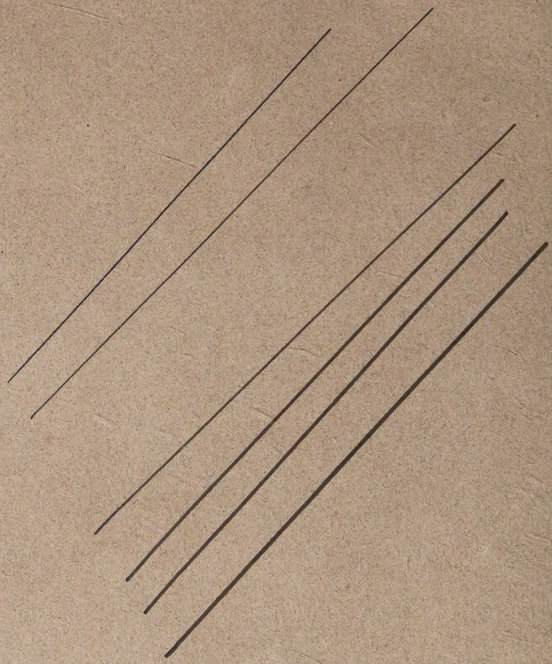
*

7. Das Vaselin ist ein Gemisch nicht krystallinischer fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe, wobei die festen nahezu gleiche Siedetemperaturen und gleiche procentische Zusammensetzung mit den flüssigen besitzen.

8. Der höchste Schmelzpunkt des Vaselins (32—33°C.) wird durch Destillation desselben im Vacuum bis 270 — 290° C. erreicht. Bei weiterem Destilliren geht derselbe in Folge eintretender Zersetzungen wieder zurück.

9. Krystallinisches Paraffin als solches ist im Petroleum bezw. den Petrolrückständen und dem Vaselin nicht vorgebildet, sondern entsteht erst bei der Destillation derselben.

10. Die im Petroleum vorgebildeten festen Kohlenwasserstoffe können nicht durch fractionirte Destillation, selbst nicht im Vacuum, isolirt werden, wohl aber ist dieses durch fractionirte Fällung mit Alkohol aus ätherischer Lösung zu erreichen.

Druck von Wilhelm Köhler, Wien, VI. Mollardgasse 41.

Druck von Wilhelm Köhler, Wien, VI. Mollardgasse 41.